Über einige Abkömmlinge

des

Nitroparaphenylendiamins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Eugen Mann
aus Tübingen.

Tübingen.
Verlag von Franz Pietzcker.
1897.

Von der Fakultät angenommen den 5. Mai 1897.

BUCHDRUCKEREI G. SCHNÜRLEN IN TÜBINGEN.

Die im Folgenden beschriebene Untersuchung wurde auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Privatdozent Dr. C. Bülow im chemischen Hauptlaboratorium zu Tübingen ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Dr. Bülow für die Hilfe und Aufmunterung, die er mir stets zu Teil werden liess, sowie Herrn Professor Dr. Freiherrn v. Pechmann für sein freundliches Entgegenkommen und die Förderung in meinen Studien, die ich ihm verdanke, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Über das Nitroparaphenylendiamin und seine Derivate herrschte eine Zeit lang in der Litteratur einiger Zweifel: Biedermann und Ledoux [1]) hatten durch Nitrieren von Diacetylparaphenylendiamin ein Mononitroderivat (Schmelzpunkt 184°) dargestellt, das bei gelindem Erwärmen mit Natronlauge ein bei 195° schmelzendes, mit dem von Gottlieb beschriebenen [2]) identisches Mononitrophenylendiamin liefern sollte. Die Unrichtigkeit dieser Angabe wies später Ladenburg nach: [3]) wenn je die Abspaltung in dem von Biedermann und Ledoux angenommenen Sinne erfolgt wäre, so hätte das erhaltene Produkt nicht mit dem Gottlieb'schen übereinstimmen können, da letzteres p. Nitro. o. phenylendiamin ist. Dies wird bewiesen durch die Überführung in das Nitrobenzolazimid mittelst salpetriger Säure, wie sie von A. W. Hofmann [4]) ausgeführt wurde. Sodann stellt Ladenburg aber auch die Richtigkeit der Angabe in Abrede, dass überhaupt ein Nitroparaphenylendiamin, und zwar vom Schmelzpunkt 195° entstehe. Er erhielt durch gelindes Erwärmen mit Natronlauge ein Nitromonoacetylparaphenylendiamin vom Schmelzpunkt 186° (wenn anders diese Zahl sich auf das Abspaltungsprodukt bezieht, und nicht, wie man bei der etwas unklaren Ausdrucksweise zur Not auch verstehen könnte, auf den Diacetylkörper, dem er weiter oben denselben Schmelzpunkt 186° zugeschrieben hatte).

---

1) Berichte d. d. ch. G. 7,1531.
2) Annalen 85,17.
3) Berichte 17,147.
4) Annalen 115,249.

Aber eben diese Gleichheit der Schmelzpunkte von 2 Körpern, von denen der eine durch Abspaltung einer Acetylgruppe aus dem andern entsteht, erschien verdächtig, obgleich sich ähnliche Beispiele anführen lassen,[1]) und machte eine erneute Untersuchung der in Rede stehenden Körper wünschenswert. Ausserdem erweckt Ladenburg's Angabe, dass auf Zusatz von Nitrit aus der Lösung des Nitroparaphenylendiamins in Schwefelsäure ein braunes Pulver — offenbar ein Zersetzungsprodukt — ausfallen solle, einigen Zweifel, da doch sonst gerade die durch negative Radikale substituierten Diazosalze wie $NO_2 C_6 H_4 N\text{-}N Cl$ weit beständiger sind, als die Diazobenzolsalze[2]).

Deshalb habe ich auch die schon von Ladenburg erhaltenen Verbindungen nochmals dargestellt und analysiert. Es ergab sich, dass von den Angaben von Biedermann und Ledoux eigentlich nichts mehr übrig bleibt, als etwa die Schmelzpunktsbestimmung des Mononitrodiacetyl-p-phenylendiamins. Namentlich ist ihre Angabe, dass alkoholisches Ammoniak selbst bei 250—300° nicht verseifend auf letzteres einwirke, dahin zu corrigieren, dass Ammoniak in wässriger Lösung schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen eine Acetylgruppe abspaltet. Die Angabe Ladenburg's, dass das erste Abspaltungsprodukt aus dem Nitrodiacetyl-p-phenylendiamin ein Monoacetylderivat sei, wurde bestätigt, nicht aber die bezüglich der Einwirkung von Nitrit. Die beiden fraglichen Schmelzpunkte des Nitromono- und des Nitrodi-acetyl-p-phenylendiamins wurden zu 189° respektive 185° C gefunden.

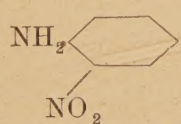
Nächst der Aufhellung einiger Unklarheiten in den bisherigen Angaben über diesen Gegenstand, verfolgte sodann meine Untersuchung den Zweck, den Einfluss der Nitrogruppe

1) vgl. Guajakol $C_6 H_4 OH. OCH_3$ und Veratrol $C_6 H_4 (OCH_3)_2$: Siedepunkt 205°; auch Monomethylanilin: Siedepunkt, 193,5,° Dimethylanilin: Siedepunkt 193°.

2) V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch der org. Chemie, II. Bd., Seite 283, Anm. 4 (vergl. auch Diazobenzolsulfosäure!).

des Nitro-p-phenylendiamins auf die Amidogruppen desselben nach verschiedenen Richtungen hin näher zu studieren.

Es lässt sich erwarten, dass das Nitro-p-phenylendiamin ein anderes Verhalten zeige als die nicht nitrierte Base, und dass sich diese Verschiedenheit auch bezüglich der Bindungsfestigkeit eingetretener Säurereste, bezüglich der Salzbildung und der Einwirkung von Nitrit geltend machen werde. — Im Mononitranilin ist der basische Charakter gegenüber dem Anilin abgeschwächt, und zwar am stärksten beim o. Nitranilin, am wenigsten beim m. Nitranilin: bei kurzdauerndem Aufkochen mit der gleichen Menge Wasser werden 63,8% Ortho- und 3,4% Meta-Nitranilinchlorhydrat in Base und Säure gespalten. [1]) — Ortho- (und Para-) Nitracetanilin löst sich nach Kleemann [2]) leicht in kalter Kalilauge, aus der sich nach kurzer Zeit Ortho- (Para-)Nitranilin ausscheidet, Metanitracetanilid wird nicht gelöst und nicht verseift. Mononitrodiacetyl-p-phenylendiamin löst sich dementsprechend „äusserst leicht schon in der Kälte in Kalilauge (1:2) — und ist nach wenigen Stunden völlig zersetzt zu Nitromonacetyl-p-phenylendiamin". Demnach wäre die Constitutionsformel des letzteren:



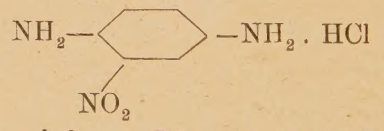
Die im Folgenden beschriebenen Versuche zeigen, dass umgekehrt bei der Acetylierung und entsprechend bei der Benzoylierung ein Acetyl- resp. Benzoylrest leicht eintritt, wogegen die zweite Amidogruppe sich gegen die Einführung dieser Reste in hohem Grade widerstandsfähig zeigt. Ähnliches ergiebt sich bei der Salzbildung: beständig ist nur ein einsäuriges Chlorhydrat; ein Salz, das mehr HCl enthält, aber wegen seiner Unbeständigkeit kein bestimmtes Resultat der Analyse liefert, verliert beim Liegen im Trockenschrank allmählich Salzsäure und geht auch beim Umkrystal-

1) Lellmann, Berichte 17, 2719.
2) Berichte 19, 334.

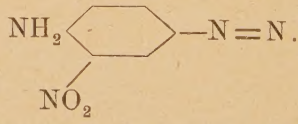
lisieren aus Wasser oder verdünnter Salzsäure in das einsäurige Salz über.

Auch bei der Diazotierung zeigt sich die Beeinflussung einer Amidogruppe durch die Nitrogruppe. Es entsteht durch Einwirkung von Nitrit auf eine wässrige Lösung des Chlorhydrats der Base, oder beim Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in die alkoholische Lösung desselben ganz glatt stets nur eine Diazo-, keine Tetrazoverbindung auch bei Gegenwart von viel überschüssiger Salzsäure. Die aus diesen Diazosalzen darstellbaren Azofarbstoffe zeigen die Eigentümlichkeit, dass nunmehr, nachdem die eine Diazogruppe mit Aminen oder Phenolen gepaart ist, auch die zweite Amidogruppe der Diazotierung zugänglich ist. Auch wenn die eine Amidogruppe durch einen Säurerest maskiert ist, lässt sich die noch übrig bleibende freie Amidogruppe ohne Schwierigkeit diazotieren und paaren.

Ohne Zweifel ist es in allen diesen Fällen dieselbe Amidogruppe, deren basischer Charakter die Beeinflussung durch die Nitrogruppe erfährt. Ist also Kleemann's Angabe (s. o.) richtig, dass bei der Verseifung des Nitrodiacetyl-p-phenylendiamins zunächst der in Ortho-Stellung zur Nitrogruppe stehende Säurerest abgespalten wird unter Bildung von m-Nitro-p-amidoacetanilid, so dürfen wir annehmen, dass dem beständigen, einsäurigen Chlorhydrat der Base die folgende Formel zukommt:

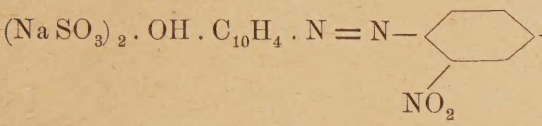


und dem daraus erhaltenen Diazochlorid die Formel:

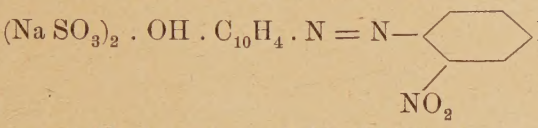


Diese Annahme lässt sich durch den Versuch bestätigen auf Grund folgender Überlegung (die Richtigkeit des Klee-

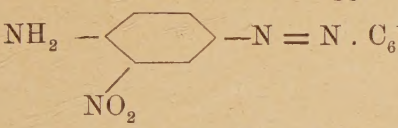
mann'schen Beweises vorausgesetzt): Ein aus dem obenerwähnten m-Nitro-p-amidoacetanilid durch Diazotieren und Paaren mit „R"-Salz erhaltener (act. b)n. OH. Oxyazofarbstoff hat die Constitution:



[o-nitro-p-acetamido-benzol-azo]-β-Naphtoldisulfosaures Natron. [1])
Durch Abspaltung der Acetylgruppe muss daraus entstehen



[o-nitro-p-amido-benzol-azo-]β-Naphtoldisulfosaures Natron. [1])
Ist nun die obige Annahme richtig, so entsteht durch Diazotierung der Nitrodiaminbase und Kuppeln mit „R"-Salz der Körper:



[m-nitro-p-amido-benzol-azo-]β-Naphtoldisulfosaures Natron, [1])
der mit ersterem isomer sein muss. Diese Annahme wurde durch die Ausführung der Versuche bestätigt, denn die beiden isomeren Körper zeigen ganz beträchtliche Verschiedenheiten. Als Resultat der Untersuchung über den Einfluss der Nitrogruppe auf die beiden Amidogruppen kann angegeben werden:
1. Die beiden Amidogruppen zeigen ein ganz verschiedenes Verhalten. Die in m-Stellung zur Nitrogruppe befindliche bewahrt den Charakter, der einer Amidogruppe auch sonst zukommt, durchaus. Bei der andern ist einmal die Basicität so geschwächt, dass sie nur unbeständige Salze und Acetyl- und Benzoylderivate liefert; sodann lässt sie sich, solange die

1) Vgl. die Bezeichnungsweise im experimentellen Teil; hier sind diese Namen gewählt, um den Unterschied in der Stellung der Nitrogruppe gegenüber der Azogruppe hervortreten zu lassen.

m-ständige Amidogruppe keine Kuppelung mit einem Farbstoffkomponenten eingegangen hat, oder durch einen Acetyl- oder Benzoylrest substituiert ist, nicht diazotieren. 2. Eintritt von Säureresten in die m-ständige Amidogruppe oder Überführung der Substanz in eine Azoverbindung hebt diese letztere Eigenschaft der o-ständigen Amidogruppe, das ablehnende Verhalten gegen Nitrit, auf: es tritt in diesem Falle leicht die Bildung von Diazosalzen und Azofarbstoffen ein.

Experimenteller Teil.

Den Ausgangspunkt der Untersuchung bildet das

o-Nitro-s-diacetylparaphenylendiamin.

$$C_6H_3\begin{cases} -NH\,.\,CO\,.\,CH_3\ (1.) \\ -NH\,.\,CO\,.\,CH_3\ (4.) \\ -NO_2\ (2.) \end{cases}$$

Dasselbe wurde bereits von Biedermann und Ledoux und später von Ladenburg durch Nitrieren von Diacetyl-p-phenylendiamin dargestellt. Letzteres habe ich mir aus Anilin bereitet auf dem Wege: Anilin, Acetanilid, p-Nitracetanilid, Acetyl-p-phenylendiamin, Diacetyl-p-phenylendiamin (bei späterer Wiederholung wurde von technischem Acetyl-p-phenylendiamin ausgegangen). Bei der Acetylierung des Acetyl-p-phenylendiamins wurde die Ausbeute dadurch gesteigert, dass nach der Ausscheidung der Hauptmasse des Reaktionsproduktes, die heftiges Stossen verursachte und dadurch weiteres Kochen verhinderte, abgesaugt und das Filtrat für sich nochmals gekocht wurde. Dabei schied sich eine zweite, allerdings etwas unreinere Portion (dunkelblau gefärbt — infolge von Bildung indulinartiger Produkte?) aus, die mit Alkohol und dann mit angesäuertem Wasser wiederholt gewaschen wurde. Aus 100 gr Monacetdiamin wurden erhaten: I. Portion 100 gr; II. Portion 13 gr = 88% der theoretischen Ausbeute.

Das Nitrierungsverfahren wurde gegenüber von Biedermann und Ledoux wie Ladenburg abgeändert. Biedermann und Ledoux haben in Eisessig gelöst und mit in Eisessig gelöster rauchender Salpetersäure nitriert, und dabei hauptsächlich ein Dinitroprodukt erhalten; wird jedoch mit Salpetersäure, welche mit sehr viel Essigsäure vermischt ist, und unter beständiger Abkühlung nitriert, so scheidet sich nach dem Verdünnen mit Wasser „oft“ die Mononitroverbindung ab. Mehr erhält man, wenn man die Säure abstumpft und etwas eindampft. Einige Zeit sich selbst überlassen, soll die Lösung sich unter Erwärmung und Kohlensäureentwicklung zersetzen. Dass dies nicht die zweckmässigste Methode ist, geht aus der Beschreibung selbst hervor. Ladenburg hat sie daher auch abgeändert. Er trägt das feingepulverte Diacetdiamin in 2,5 Teile Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,48, die mit dem 10fachen Gewicht Eisessig verdünnt ist, ein. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass das 6,5fache der zur Nitrierung theoretisch notwendigen Menge Salpetersäure (2,15 Teile HNO_3 statt der berechneten 0,33) gebraucht wird (ausserdem sehr viel Eisessig), wobei es nicht ausgeschlossen erscheint, dass sich, wie bei Biedermann und Ledoux, auch Dinitroprodukte bilden. Um diese Möglichkeit zu vermeiden, habe ich mich mit Vorteil der folgenden Methode bedient, bei der die Salpetersäure in genau molekularem Verhältnis in die Lösung des Diacetyldiamins eingetragen wird. Das Diacetyl-p-phenylendiamin wird fein gepulvert in die 10fache Menge konzentrierter Schwefelsäure unter fortwährendem Rühren durch ein kleines Sieb vorsichtig eingetragen, um das Zusammenballen in der Schwefelsäure zu verhüten. Infolge der Auflösung steigt die Temperatur; man trägt Sorge, dass sie 25° C. nicht überschreite, damit keine Verseifung eintritt. Andererseits soll die Temperatur aber auch nicht unter 15° sinken, damit die Lösung rasch vor sich geht. Ist alles gelöst, so kühlt man durch ein Kältegemisch auf —5° ab und lässt nun aus einem

Tropftrichter ein abgekühltes Gemisch von $^1/_2$ Teil Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,4 (= 65,3 % HNO_3) mit 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure unter lebhaftem Rühren so langsam zutropfen, dass die Temperatur nicht über $+5^0$ steigt. Nach dem Eintragen wird das Rühren noch 1—2 Stunden fortgesetzt, dann wird die Lösung in dünnem Strahl in Eiswasser eingetragen. Dabei scheidet sich das o-Nitrodiacetyl-p-phenylendiamin als dicker, aus ganz feinen, gelben Nadeln bestehender Brei ab. Die Krystalle setzen sich auch bei längerem Stehen nicht zu Boden; sie werden von der überschüssigen Schwefelsäure getrennt, indem man koliert, mit Wasser auswäscht, etwas abpresst, wieder mit Wasser anrührt und schliesslich die letzte Spur der Säure durch etwas Sodalösung neutralisiert, um eine Abspaltung der Acetylgruppen, beziehungsweise eine Verkohlung der Substanz beim Trocknen zu vermeiden, worauf man die in ein Tuch eingeschlagene Masse in einer Presse vom anhaftenden Wasser befreit. Die Nitrierung wird am besten in einem dünnwandigen, eisernen, nicht emaillierten Gefäss vorgenommen, das die Kühlung erleichtert.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O_4$

Prozente N: 17,72

Gefunden „ „ : 17,69 (aus 0,1605 gr Substanz 25,8 ccm Stickstoff bei 22° C und 739 mm Hg Druck).

Der Körper krystallisiert aus heissem Wasser in langen, fadenförmigen, gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 185°. Er ist in Alkohol sehr leicht, wenig löslich in Benzol und Äther, daraus in büschelförmig oder strahlig aggregierten Nadeln krystallisierend; löst sich in konzentrierten Mineralsäuren leicht in der Kälte, mit der Farbe der Krystalle in konzentrierter Salz- und Salpetersäure (die salpetersaure Lösung wird bei längerem Stehen rot infolge von Verseifung), farblos in konzentrierter Schwefelsäure, beim Verdünnen mit Wasser

färbt sich die Lösung in letzterer gelb; etwas schwerer löslich in Eisessig in der Kälte.

Die beiden Acetylgruppen des Diacetdiamins haften verschieden fest. Die eine derselben wird sehr leicht, schon durch sehr verdünnte ätzende und kohlensaure Alkalien, Ätzbaryt, Kalkwasser, kalte Ammoniakflüssigkeit, abgespalten. Beim Kochen mit konzentrierten Mineralsäuren werden beide abgespalten unter Bildung von Salzen des Nitro-p-phenylendiamins. Löst man aber den Diacetylkörper in kalter konzentrierter Salzsäure, so scheidet er sich zunächst nach mehrstündigem Stehen bei 0° wieder krystallinisch aus, dann beginnt langsame Verseifung. Filtriert man, bevor alles wieder in Lösung gegangen ist, verdünnt und stumpft die Säure vorsichtig mit Alkali ab, so dass die saure Reaktion eben noch erhalten bleibt, so krystallisiert nach einiger Zeit ein Körper in roten Blättchen aus, der viel Ähnlichkeit mit dem unten zu besprechenden o-Nitromonoacetyl-p-phenylendiamin hat. Den Analysen zufolge ist er zu betrachten als eine additionelle Verbindung von je einem Molekül Nitrodiacetyl- und Nitromonoacetyl-p-phenylendiamin:

Analyse: Berechnet für $NO_2 . C_6H_3 . (NH . CO . CH_3)_2 + NO_2 . NH_2 . C_6H_3 . NH . CO . CH_3 = C_{18}H_{20}N_6O_7$

Prozente: C: 50,00, H: 4,63, N: 19,44

Gefunden I. „ „: 50,40, „: 4,92

(aus 0,181 gr Substanz 0,3345 gr CO_2 und 0,080 gr H_2O);

II. Prozente: C: 49,65, H: 5,00

(aus 0,2151 gr Substanz 0,3916 gr CO_2 und 0,0967 gr H_2O);

III. (0,2165 gr Substanz 37,1 ccm N bei 14° C und 738 mm Hg) N: **19,57**

IV. (0,1961 gr Substanz 34,6 cm N bei 21° C und 722 mm Hg) „: **19,53**

V. (0,1825 gr Substanz 31,6 ccm N bei 19° C und 728 mm Hg) „: **19,05**

VI. (0,1634 gr Substanz 27,4 ccm N bei 19° C und 749 mm Hg) „: **18,99**

Ausschlaggebend sind die Stickstoffbestimmungen, da sich hier die grössten Zahlenunterschiede zwischen den zunächst in Betracht kommenden Körpern, Nitrodiacetylphenylendiamin (17,72 % N) und Nitromonacetylphenylendiamin (21,54 %) ergeben.

Dieser Körper schmilzt bei 161° und zeigt die Eigentümlichkeit, dass die Lösung durch Spuren von überschüssigem Alkali sofort gespalten wird, und nunmehr das Nitromonoacetyldiamin sich abscheidet.

Ein Ergebnis einer Untersuchung von O. Brunk [1]) ist hier zur Vergleichung anzuführen. Während nach Kleemann aus dem Mononitrodiacetyl-p-phenylendiamin durch Alkali die zur Nitrogruppe o.ständige Acetylgruppe abgespalten wird, ist es Brunk's Untersuchung zufolge beim Mononitrodiacetyldiphenyl-p-phenylendiamin die m-ständige, welche beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verseift wird.

Es lag nun die Vermutung nahe, dass in unserem Falle der durch Säuren aus dem Mononitrodiacetyl-p-phenylendiamin erhaltene rote, dem Mononitromonoacetyl-p phenylendiamin ähnliche Körper vom Schmelzpunkt 161° letzterem isomer, also wie bei Brunk durch Abspaltung der m-ständigen Acetylgruppe entstanden sei. Das Resultat der Analysen jedoch und die Eigenschaften des Körpers (Leichtigkeit der Umwandlung in das Nitromonoacetyl-p-phenylendiamin vom Schmelzpunkt 189°) lassen diese Annahme nicht zu und es ist somit nur die Verschiedenartigkeit des Verhaltens von Nitrodiacetyl-p-phenylendiamin und seinem Diphenylderivat zu constatieren.

m-Nitro-p-amidoacetanilid,

$$C_6H_3\begin{cases}-NH_2\ (1)\\ -NH\ .\ CO\ .\ CH_3\ (4)\\ -NO_2\ (2)\end{cases}$$

[1]) Berichte 25, 27 15.

wurde von Biedermann und Ledoux und von Ladenburg durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Natronlauge aus dem Nitrodiacetyldiamin erhalten. Biedermann und Ledoux hatten es für Nitro-p-phenylendiamin gehalten; Ladenburg giebt obige Formel an. Ich habe nochmals eine Stickstoffbestimmung ausgeführt, die dasselbe Resultat liefert.

Analyse: Berechnet für $C_8 H_9 N_3 O_3$

Prozente N: 21, 54,

Gefunden „ „ : 21, 88

(aus 0,1465 gr Substanz 29,1 ccm Stickstoff bei 21° und 736 mm Hg). Nach Kleemann (s. oben!) wird durch Einwirkung von kalter konzentrierter Kalilauge (1 : 2) in der Kälte die zur Nitrogruppe orthoständige Acetylgruppe abgespalten, während die in Meta-stellung. befindliche nicht angegriffen wird. — Diese beiden Methoden der Verseifung wurden von mir angewandt, erwiesen sich aber als nicht sehr geeignet zur Darstellung des Monoacetylkörpers, da das Produkt immer etwas unverändertes Nitrodiacetdiamin oder aber ganz abgespaltene Base enthielt. Auch waren in beiden Fällen die Ausbeuten nicht gut. Zur Abspaltung nach Kleemann wurden 5 gr in einer Lösung von 20 gr Kali in 40 gr Wasser in der Kälte gelöst, nach 2 Stunden erstarrte die Masse in dunkelroten Krystallen, die nun abgesaugt wurden. Dass ein Teil der Substanz beide Acetylgruppen verloren hatte, wurde durch Darstellung des charakteristischen Azofarbstoffs der Base: $[NO_2 . NH_2 . C_6 H_3 . N = N .] C_{10} H_4 . OH (SO_3 Na)_2$ nachgewiesen. Zur Entfernung der Base wurde mit verdünnter Salzsäure digeriert, dann abgesaugt und aus heiss Wasser umkrystallisiert. Es wurden auf diese Weise nur 17% der theoretischen Ausbeute erhalten.

Nach der Methode von Ladenburg wurden 50% Ausbeute erhalten, wenn mit der 20fachen Menge 2,5%iger Natronlauge 5 Minuten lang auf 65° erhitzt, dann mit Eis abgekühlt, möglichst rasch abgesaugt und mit eiskaltem Wasser

und wenig Essigsäure ausgewaschen wurde. Doch erhält man nicht leicht reines Produkt. (Der Schmelzpunkt stieg bei 3maligem Umkrystallisieren von 180 auf 186.)

Während Biedermann u. Ledoux behaupten: „Durch Digerieren mit alkoholischem Ammoniak bei 250—300° verliert es (Nitrodiacet.p.phenylendiamin) die Acetgruppen nicht", zeigte der Versuch, dass wässeriges Ammoniak schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen eine Acetylgruppe abspaltet, und zwar erhält man auf diese Weise ein reines Produkt in guter Ausbeute. 5 gr. fein zerriebenen Nitrodiacetyl.p.phenylendiamins wurden mit 350 gr konzentrierten Ammoniaks übergossen und häufig geschüttelt. Der Körper löste sich allmählich; nach 4 Tagen hatten sich rote Krystalle des Monacetyldiamins ausgeschieden. Es wurde auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles gelöst war, dann filtriert. Aus der erkaltenden Flüssigkeit scheidet sich der Monacetylkörper in kugeligen Aggregaten von roten Krystallnadeln aus: Ausbeute 3 gr. = 73% der theoretischen. Wohl die beste Darstellungsmethode, die schneller als die eben beschriebene zum Ziel führt und das Produkt in gleicher Reinheit und gleich guter Ausbeute liefert, ist die folgende: Man löst 1 Teil Nitrodiacetyl-p-phenylendiamin in der 30fachen Menge Wassers, trägt 2 Teile Ätzbaryt ein und kocht 15 Minuten lang, worauf durch Einleiten von CO_2 Ba CO_3 ausgefällt wird. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich dann glänzende Krystallblättchen aus, die etwas dunkler rot gefärbt sind, als die aus der ammoniakalischen Flüssigkeit erhaltenen Nadeln. Betrachtet man sie unter dem Mikroskope, so erscheinen ihre Ränder wie zersägt und die Blättchen zusammengesetzt aus flachen Nadeln. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz wurde bei 189° gefunden. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in heissem, fast gar nicht löslich in kaltem Wasser; er lässt sich aus Wasser umkrystallisieren; sehr schwer löslich in Äther. Er hat nur schwach basische Eigenschaften; löst sich in verdünnten

Säuren erst beim Erhitzen, wie auch Ladenburg entgegen Biedermann und Ledoux[1]) angiebt. Leicht löst er sich in konzentrierten Mineralsäuren, wieder in Salz- und Salpetersäure im wesentlichen mit der Farbe der Krystalle (in Salpetersäure mit einem Stich ins Gelbgrüne), in Schwefelsäure fast farblos (schwach blauviolett — beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung gelb); ziemlich schwerer löslich in kaltem Eisessig. Aus der Lösung einer Probe in konzentrierter Salpetersäure schieden sich nach eintägigem Stehen kleine, rote, sehr regelmässig ausgebildete 6seitige Tafeln ab.

Die aus der salpetersauren Lösung des Nitromonoacetyl-p-phenylendiamins erhaltenen roten Krystalle wurden abfiltriert und auf Thon getrocknet; bei längerem Liegen färbten sie sich teilweise gelb. Bei 105° C zersetzen sie sich unter Gasentwicklung. Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem sehr schwer und in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich, daraus in relativ dicken Prismen mit schrägen Endflächen krystallisierend; in konzentrierter Schwefelsäure leicht mit dunkelroter Farbe löslich, ebenso, aber weniger leicht, in starker Natronlauge, in verdünnten Säuren ziemlich schwer löslich. Wird die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure mit Eisenvitriollösung überschichtet, so tritt Salpetersäurereaktion ein; demnach erscheint er als ein salpetersaures Salz. Merkwürdig aber ist, dass er mit Nitrit und sodaalkalischer R-salzlösung nicht wie die Salze des Mononitro-p-phenylendiamins und seines Monoacetylderivates Azofarbstoffe liefert. Der Körper wurde indess nicht weiter auf seine Constitution untersucht und nicht analysiert.

Der Versuch, Acet-p-phenylendiamin direkt zu nitrieren behufs Darstellung des Nitro-acetyl-p-phenylendiamins, misslang. Beim Eintragen des Nitriersäuregemisches unterhalb 5° erfolgte gar keine Einwirkung. Es wurde nun der Versuch bei 15—20°

1) Biedermann und Ledoux: „Es löst sich mit grosser Leichtigkeit in Säuren, mit welchen es einsäurige Salze bildet".

wiederholt, wobei eine Temperaturerhöhung stattfand, allein beim Eintragen in Eiswasser entstand eine rotgelbe Lösung, die mit Soda neutralisiert und abgedampft nur schwarze Flocken eines Zersetzungsproduktes lieferte neben dem aus der filtrierten Lösung in rotbraunen Krystallen vom Schmelzpunkt 162° zurückgewonnenen, unveränderten Acetyl-p-phenylendiamin.

Endlich würde sich noch ein Weg der Darstellung ergeben durch Acetylierung der Nitrodiaminbase (s. unten!).

Nitro-p-phenylendiamin.

$$C_6H_3\begin{cases}-NH_2\ (1)\\-NH_2\ (4)\\-NO_2\ (2)\end{cases}$$

Aus dem Mono- und Diacetylderivat entsteht durch Kochen mit überschüssiger Salzsäure das Chlorhydrat der Base, aus dem sich diese leicht darstellen lässt: 2 gr des salzsauren Salzes werden in 25 ccm Wasser gelöst und mit ganz konzentrierter Natriumacetatlösung versetzt, worauf sich die Base in langen grünglänzenden, dunkelroten, fast schwarzen Krystallen ausscheidet. Aus den Mutterlaugen wurde durch Eindampfen eine zweite Krystallisation erhalten. Bei weiterem Eindampfen schied sich ein Körper aus, der beim Diazotieren und Paaren mit „R“-salz nicht den braunen Farbstoff des Mononitrodiamins, sondern einen ins Blaue spielenden Farbstoff lieferte (auf der Verunreinigung beruhend, die Ladenburg's „braunes Pulver“ lieferte?). Ladenburg giebt eine Analyse der Substanz; eine Wiederholung derselben erschien nicht nötig, da hier kein Zweifel über die Zusammensetzung vorlag, wie bei dem Monoacetylderivat. Es ergab sich der von Ladenburg angegebene Schmelzpunkt 137°.

Der Körper ist eine Base, leicht löslich in Wasser und sehr leicht löslich in verdünnten Säuren, bildet mit konzentrierten Säuren sehr unbeständige 2-säurige und beständige einsäurige Salze. Doch geht die grüngelbe Farbe der kon-

zentrierten wässrigen Lösung des Monochlorhydrats beim Verdünnen mit Wasser in Rot über, offenbar infolge von Dissociation. Das 2-säurige Salz erhält man, wenn man 1 Teil Nitrodiacetyl- (oder -monoacetyl-) p-phenylendiamin am Rückflusskühler 15 Minuten lang mit 5 Teilen konzentrierter Salzsäure kocht, in derben, hellgelben Krystallkrusten, oder als gelblichweisses Krystallmehl. Auch durch Abspaltung mittelst Salzsäure in der Kälte wurde derselbe Körper erhalten: 10 gr Nitrodiacetyl-p-phenylendiamin wurden in 100 gr konzentrierter, reiner Salzsäure gelöst, von wenig Verunreinigung durch Asbest abfiltriert; nach 2 Tagen hatte sich aus der grünstichigen gelbbraunen Lösung ein hellgelber Niederschlag abgeschieden. Bei kürzerem Kochen entstanden der Hauptsache nach die Krystalle des einsäurigen Salzes, daneben aber auch andersartige, blättrige, kleine Krystalle, die mechanisch ausgelesen und analysiert wurden. Die Chlorbestimmung ergab, wie bei dem obenerwähnten hellgelben Produkt, wechselnde Mengen von Chlor, die zwischen den für das ein- und zweisäurige Salz berechneten Werten in der Mitte lagen. Bei längerem Liegen im Trockenschrank verliert der Körper allmählich HCl, wobei er immer mehr die dunkle Farbe des Monochlorhydrats annimmt: ebenso beim Umkrystallisieren aus Wasser oder verdünnter Salzsäure.

Acetylierung der Base. Kocht man 1 Teil der Base mit 16 Teilen Eisessig 2 Stunden am Rückflusskühler, so bildet sich ausschliesslich die bei 189° schmelzende Monoacetylverbindung, man erhält auf diese Weise das Diacetylderivat überhaupt nicht, wie folgender Versuch ergiebt: 1,2 gr Monacetylkörper wurden mit 50 gr Eisessig 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann ein Teil der Säure abdestilliert, mit Wasser verdünnt und mit fester Soda abgestumpft. Es krystallisierten 1,1 gr des Monacetylkörpers unverändert wieder aus. Die Mutterlauge liess sich diazotieren und mit „R$^{\alpha}$-salz paaren, enthielt also ebenfalls unverändertes Monacetyldiamin.

Ebenso erhält man nur die Monacetylverbindung, wenn man eine Lösung von 1 Teil Base (oder ihres salzsauren Salzes) in 50 Teilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Essigsäureanhydrid schüttelt. Die Monoacetylierung ist in wenigen Augenblicken beendet. Anwendung von Acetylchlorid ist weit weniger zu empfehlen. Nur beim Kochen der Base mit der 5fachen Menge Essigsäureanhydrid erhält man das Nitrodiacetdiamin (Schm. P. 185).

Nitrobenzoyl-p-phenylendiamin.

$$C_6H_3\begin{cases}-NH_2\ (1)\\ -NH\ .\ CO\ .\ C_6H_5\ (4)\\ -NO_2\ (2)\end{cases}$$

Ähnliches zeigt sich bei der Benzoylierung. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid in schwach alkalischer Lösung nach der Schotten-Baumann'schen Methode erhält man nur ein Nitromonobenzoyldiamin und keine Spur des Dibenzoylderivates. Es krystallisiert in schönen gelbroten Nadeln vom Schmelzpunkt 236° und ist nicht gerade leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Äther, fast unlöslich in siedendem Wasser.

Analyse: Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_3$.

Prozente: C: 60,70, H: 4,28, N: 16,34

Gefunden I. „ „ : 60,60, „ : 4,83

(aus 0,205 gr Subst. 0,4556 gr CO_2 u. 0,089 gr H_2O).

II. (aus 0,132 gr Substanz 19,6 ccm Stickstoff bei 19° C und 734 mm Hg) „ : 16,47

Der Körper wurde auch dargestellt durch Nitrieren von Acetylbenzoyl-p-phenylendiamin und Abspaltung der Acetylgruppe.

Acetylbenzoyl-p-phenylendiamin.

$$C_6H_4\begin{cases}-NH\ .\ CO\ .\ CH_3\ (1)\\ -NH\ .\ CO\ .\ C_6H_5\ (4)\end{cases}$$

5 gr Acet-p-phenylendiamin wurden in einem Kolben in 250 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung und kräftigem Schütteln abwechselnd Natronlauge ccm-weise und tropfenweise Benzoylchlorid eingetragen, so lange, bis das Filtrat einer Probe auf weiteren Benzoylchloridzusatz kein Benzoylacetyldiamin mehr abschied (im ganzen 8 ccm Na OH und ca 7 gr $C_6 H_5 . CO . Cl$). Das Produkt wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 7,4 gr = 93 % der theoretischen.

Analyse: Berechnet für $C_{15} H_{14} N_2 O_2$.

Prozente: C: 70,87, H: 5,51, N: 11,02

Gefunden I: „ „: 70,64, „: 5,88

(aus 0,163 gr Subst. 0,4222 gr CO_2 u. 0,086 gr H_2O).

II: N: 11,39

(aus 0,1175 gr Substanz 12,2 ccm Stickstoff bei 21° C und 733 mm Hg)

Feine, weisse Nädelchen, sehr leicht löslich in heissem Alkohol, wenig löslich in heissem Wasser, sehr wenig in Äther; Schmelzpunkt 234—35°.

Nitroacetyl-benzoyl-p-phenylendiamin.

$$C_6 H_3 \begin{cases} -NH . CO . CH_3 \ (1) \\ -NH . CO . C_6 H_5 \ (4) \\ -NO_2 \ (2) \end{cases}$$

10 gr Acetylbenzoyl-p-phenylendiamin wurden in 100 gr konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit einem Gemisch von 3,8 gr 65,3 %iger Salpetersäure und 8 gr Schwefelsäure bei ca. 10° nitriert. Das beim Eintragen in Eiswasser sich abscheidende Nitrierungsprodukt ist dunkler gelb als dasjenige des Diacetyl-p-phenylendiamins und unterscheidet sich auch vorteilhaft von jenem durch die derbere Ausbildung der Krystalle, so dass es sich zu Boden setzt, sich dekantieren und über der Luftpumpe absaugen lässt. Die erhaltene Masse wurde aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert und ergab

8 gr Ausbeute = 70 % der theoretischen. Bei sorgsamem Umkrystallisieren ergab sich aber dann, dass das Produkt ein Gemisch war. Dasselbe wurde durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus Alkohol getrennt in

a) einen schwerer löslichen, schwereren, orangegelben Anteil vom Schmelzpunkt 232½—34 und

b) einen leichter löslichen, voluminösen, citronengelben Anteil. Letzterer, der in weitaus überwiegender Menge entsteht, zeigte auch nach häufigem Umkrystallisieren noch keinen scharfen Schmelzpunkt: die Masse sintert bei 194° etwas zusammen und schmilzt dann bei 197½—200°. In Alkohol ist dieser hellere Körper mit dunkler gelber Farbe löslich als der höher schmelzende Teil.

Den Analysen zufolge sind die beiden Körper isomer. Von a) wurde nur eine Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung ausgeführt, da hier wenig Material zu Gebot stand, von b) auch eine Stickstoffanalyse:

Berechnet für $C_{15} H_{13} N_3 O_4$

Procente: C: 60, 20, H: 4,01, N: 14,05

Gefunden: Bei der Analyse von „a“

Procente: C: **60,04,** H: **4,81**

(aus 0,1136 gr Substanz 0,2202 gr CO_2 u. 0,0491 gr H_2O).

Gefunden: Bei der Analyse von „b“

Procente: I. C: **59,96,** H: **4,41**

(aus 0,2376 gr Substanz 0,5224 gr CO_2 u. 0,0943 gr H_2O).

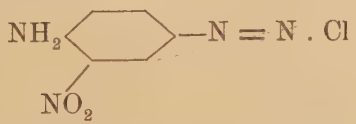
II. (aus 0,2131 gr Substanz 26,7 ccm Stickstoff bei 18° und 748 mm Hg): N: 14,24.

Es liesse sich nun denken, die Nitrogruppe sei das eine mal in den Phenylenkern, das andere mal in den Benzoylrest eingetreten, oder aber beidemal in den Phenylenkern, aber respektive der Benzoylamido- oder der Acetylamidogruppe benachbart. Beide Isomere gaben jedoch bei der Abspaltung der Acetylgruppe mit Alkali (5 gr des Acetylbenzoylderivates in 100 ccm Alkohol gelöst mit 50 ccm 22%iger Natronlauge

einen Moment aufgekocht, mit Wasser verdünnt, mit Essigsäure das Alkali abgestumpft; beim Erkalten Ausscheidung) dasselbe Nitrobenzoyl-p-phenylendiamin mit dem Schmelzpunkt 236—37 (s. o.) nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol. Dies lässt nur 2 Erklärungen zu: Entweder sind die beiden Nitroacetyl-benzoyl-diamine strukturisomer, dann ist anzunehmen, dass im einen Fall die Nitrogruppe gar nicht mehr als solche vorhanden ist, sondern sich irgendwie umgelagert hat. Oder aber ist bei beiden Isomeren dieselbe Umlagerung eingetreten etwa unter Bildung eines oximartigen Körpers. Dann liesse sich an Raumisomerie denken im Sinne von Hautzsch und Werner. Doch wurden die Abspaltungsprodukte nicht weiter untersucht und nicht analysiert.

Diazoverbindungen und Azofarbstoffe, die sich von den bisher beschriebenen p-Phenylendiaminderivaten ableiten.

m-Nitro-p-amidodiazobenzolchlorid:



1 Teil des sogenannten zweisäurigen Salzes der Diaminbase wurde in 10 Teilen 100%igen Alkohols aufgelöst, dann noch 1 Teil absolut ätherischer H Cl = lösung hinzugefügt und nun in langsamem Strom so lange möglichst trockene Salpetrigsäure eingeleitet, bis rote Dämpfe aus der alkoholischen Flüssigkeit entwichen. Selbst unter diesen, einer Tetrazotierung durchaus günstigen Umständen entstand ausschliesslich die Diazoverbindung, welche sich als grauweisses, schweres Krystallmehl abschied.

Analyse: Berechnet für $NO_2 . NH_2 . C_6 H_3 . N_2 Cl + 1$ aq $= C_6 H_7 N_4 O_3 Cl$

Prozente N: 25,68

Gefunden „ „ : 25,50 (aus 0,1646 gr Substanz 38,1 ccm Stickstoff bei 21° C und 736 mm Hg Druck).

Die Verbrennung dieser und der im Folgenden beschriebenen Diazoverbindungen bei der Stickstoffanalyse verläuft ganz ungefährlich und glatt unter gleichmässiger Entwicklung grosser Gasblasen, wenn man das möglichst fein gepulverte Diazosalz mit einer langen Schicht von feinem Kupferoxyd innig mischt.

In langen, schwach gelblich gefärbten Krystallnadeln wurde das Salz erhalten, wenn das Chlorhydrat in Alkohol gelöst, mit $N_2 O_3$ diazotiert und die Diazolösung mit viel Äther versetzt wurde. Eine Chlorbestimmung dieser Krystalle ergab übereinstimmend mit obiger Stickstoffbestimmung:

Berechnet für $C_6 H_7 N_4 O_3 Cl$ (mit 1 Mol. Wasser)

Prozente: Cl: 16,25

Gefunden „ „ : 15,94

(aus 0,1445 gr Substanz 0,093 gr Ag Cl)

Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und diese Lösung relativ sehr beständig. Die wässrige Lösung erhält man leicht durch Zufliessenlassen einer 20 %igen Natriumnitritlösung zu der mit nicht allzuviel überschüssiger Salzsäure versetzten Lösung des Chlorhydrats der Diaminbase. Diese Lösung ist selbst in der Wärme eine Zeit lang beständig. Eine noch beständigere Lösung erhält man, wenn man das Nitro-p-phenylendiaminchlorhydrat unter Zusatz eines starken Überschusses von Essigsäure in Wasser löst und nun bei 5—10° C 20 %ige Nitritlösung in reichlicher Menge hinzufügt. Bei einer so bereiteten Lösung war nach 4 wöchentlichem Stehen ohne Kühlung von aussen, die Diazoreaktion — Farbstoffbildung mit bestimmten Mengen β-Naphtoldisulfosäure-R in sodaalkalischer Lösung — nur um weniges abgeschwächt. Dementsprechend hatte sich auch das braune amorphe Pulver Ladenburgs, ein Zersetzungsprodukt des

Diazokörpers, im Laufe dieser Zeit in relativ geringer Menge abgeschieden. Da Ladenburg dieses in schwefelsaurer Lösung bei der Einwirkung von Nitrit erhielt, habe ich die Diazotierung auch in dieser Lösung vorgenommen, ohne irgend eine Zersetzung wahrzunehmen.

Bei all diesen Darstellungsmethoden bildet sich ganz glatt und ganz ausschliesslich eine Diazo- keine Tetrazoverbindung, wie schon die reine, von jeder Nebenfarbe freie Farbe des R-Salz-azofarbstoffs zeigt. Auf titrimetrischem Wege wurde die Menge des zur Einwirkung gelangenden Nitrits bestimmt und gleich der zur Diazotierung einer Amidogruppe theoretisch notwendigen gefunden.

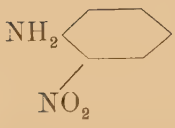
Eine 2 n-Natriumnitritlösung wurde durch Titration von Anilin mit Jodkaliumstärkepapier als Indikator der salpetrigen Säure eingestellt (gewöhnliches geleimtes Schreibpapier, das in Jodkalilösung getaucht wird, zeigt die Reaktion sehr deutlich): auf ein ($—NH_2$) wurden 518,8 ccm Nitritlösung gebraucht. Nun wurden 4 gr des Nitro-p-phenylendiaminchlorhydrats in Wasser und Salzsäure gelöst und mit dieser Nitritlösung titriert. Gebraucht wurden 11,5 ccm, während zur Diazotierung einer Amidgruppe des Diamins als nötig berechnet wurden 10,96 ccm. Die Diazoverbindung wird leicht durch Ätzkali in das entsprechende Nitrosamin umgelagert, das keiner Farbstoffbildung fähig ist, und dieses durch Mineralsäuren leicht wieder zurückverwandelt.

Beim Kuppeln mit R-Salzlösung giebt die Diazolösung einen nach C. Bülow[1]) als

[Nitro-p-phenylendiamin-azo] 2 . Naphtol 3 . 6 . disulfosäure . OH

zu bezeichnenden Farbstoff:

1) Bülow, Chemische Technologie der Azofarbstoffe mit besonderer Berücksichtigung der deutschen Patentlitteratur. I. Teil. Natürliche Systematik der Azofarbstoffe.



Die Diazolösung wird unter Umrühren in eine Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge R-salz in Sodalösung eingetragen, indem man sich durch Tüpfelproben auf Filtrierpapier überzeugt, ob ein Überschuss von R—salz vorhanden ist. Die Reaktion muss alkalisch bleiben. Aus der entstehenden rotbraunen Lösung scheiden sich grünschillernde nadelförmige Kryställchen aus, welche im durchfallenden Lichte dunkelblau erscheinen. Dieser Vorgang ist äusserst charakteristisch, so dass er zum Nachweis des Nitro-p-phenylendiamins und zur Unterscheidung desselben von seinem Monoacetylderivat dienen kann. Der ausgeschiedene Farbstoff wurde durch Aufkochen gelöst, die Lösung filtriert und der beim Erkalten wieder auskrystallisierte Farbstoff filtriert, abgepresst und getrocknet (Ausbeute 8,8 gr aus 5 gr Chlorid der Base = 65 %). Diese Farbstoffe scheiden sich zum Teil als feiner Schlamm ab, entweder amorph oder äusserst kleinkrystallinisch, so dass man beim Anziehen der Presse sehr vorsichtig sein muss, um sie nicht durch das Umschlagetuch zu pressen.

Analyse: Berechnet für $NO_2 . NH_2 . C_6 H_3 . N_2 . C_{10} H_4 . OH . (SO_3 Na)_2 = C_{16} H_{10} O_9 N_4 S_2 Na_2$:

Procente Na: 8,98

Gefunden „ „ : 9,07

(aus 0,1055 gr Substanz 0,0295 gr $Na_2 SO_4$).

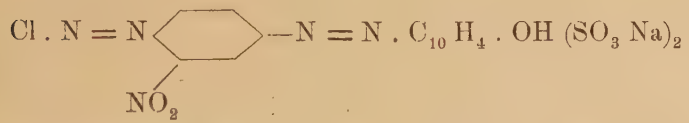
Es gelang mir nicht, den Farbstoff zu acetylieren: 5stündiges Kochen mit Eisessig blieb erfolglos. Da der Körper in Eisessig unlöslich ist, wurde soviel Wasser zugesetzt, bis ein Teil sich eben zu lösen begann, und 15 Stunden lang gekocht. Es erfolgte keine Einwirkung, ebensowenig bei 4stündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat oder Kochen mit Acetylchlorid, in dem keine Lösung eintritt.

Der Farbstoff verhält sich demnach in dieser Beziehung wie das Nitromonoacetyl-p-phenylendiamin.

Die Verbindung löst sich leicht in Wasser mit bräunlich-roter Farbe. Aus der Lösung in heissem Wasser scheidet sie sich nicht oder nur zum Teil wieder ab; Zusatz von wenig Sodalösung bewirkt die Abscheidung. Säure verschiebt die Nuance nach Rot hin; sie ist indessen zu trübe, um für Wollfärberei von Wert zu sein.

Wird in eine mit Salzsäure versetzte wässrige Lösung dieses Azokörpers Nitrit eingetragen, so scheidet sich die

Diazoverbindung desselben



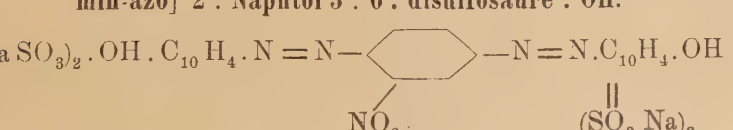
in schwerlöslichen, roten Flocken ab. Sie ist in saurer Lösung äusserst beständig, man muss schon recht lange kochen, um sie zu zerstören. Fügt man sie zu einer ganz dünnen, eiskalt gehaltenen Sodalösung, so geht sie mit blauer Farbe in Lösung, die aber nach einiger Zeit in schmutzigrot umschlägt. Diese Reaktion ist nach Bülow charakteristisch für alle Diazoverbindungen der allgemeinen Formel:

$$Cl \cdot N_2 \cdot C_6 H_{(4-n)} \begin{cases} -n\,X \\ -N=N \cdot R \end{cases}$$

wo X irgend welche Substituenten, R irgend einen kombinationsfähigen Körper bedeutet.

Wird der in der Lösung suspendierte Diazokörper in eine sodaalkalische R-salzlösung eingetragen, so entsteht ein n. OH (b) n. OH = Disazofarbstoff, dem die Bezeichnung zukommt:

OH . 2 . Naphtol 3 . 6 . disulfosäure [azo-Nitro-p-phenylendiamin-azo] 2 . Naphtol 3 . 6 . disulfosäure . OH.



Der sich abscheidende blaue Körper wird aus Wasser unter Zusatz von Soda umkrystallisiert (Ausbeute: stark 2 gr aus 2 gr des Monoazofarbstoffs = ca 60%).

Analyse: Berechnet für $NO_2 . C_6 H_3 [N_2 . C_{10} H_4 . OH . (SO_3 Na)_2]_2 = C_{26} H_{13} O_{16} N_5 S_4 Na_4$

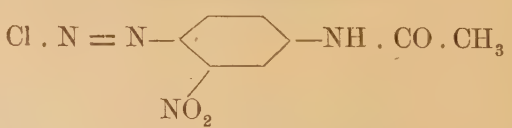
Prozente Na: 10,56,

Gefunden „ „ : 10,34

(aus 0,127 gr bei 130° getrockneter Substanz 0,0405 gr Na_2SO_4). 0,3331 gr Substanz verloren beim Trocknen 0,0465 gr Wasser = 12,25%, ein Betrag, der in der Mitte liegt zwischen dem für 6 bezw. 7 Mol. Wasser (11,03% ∠ 12,25% ∠ 12,64%) berechneten.

Der Diazofarbstoff löst sich unter Sodazusatz mit blauer Farbe auf, färbt ungebeizte Baumwolle ebenso an, schlägt aber beim Waschen und Seifen nach Violett hin um, und ist demnach für technische Zwecke ohne Wert. Schon Wasser in genügender Menge wirkt dissociierend auf das Farbsalz: die Lösung wird violett. In Alkohol und Eisessig ist der Körper unlöslich. Charakteristisch ist namentlich die Lösung in viel konzentrierter Schwefelsäure. Sie hat eine grünstichig blaue Farbe, die beim Erwärmen über Blau, Violett in Rot und Braunrot übergeht, um schliesslich beim Verdünnen mit Wasser gelb zu werden.

o-Nitro-p-acetamidodiazobenzolchlorid



1 Teil Nitromonoacetyl-p-phenylendiamin wird in 10 Teilen Alkohol gelöst, überschüssige alkoholische Salzsäure hinzugefügt und dann ein kräftiger Strom von gasförmiger salpetriger Säure eingeleitet. Dabei ist Kühlung von aussen nicht einmal unbedingt erforderlich, da selbst bei 40° C eine Zersetzung noch nicht eintritt. Durch vorsichtigen Zusatz von Äther

und langsames Abkühlen kann man das Diazochlorid in grossen, feinen, weissgelben Nadeln erhalten, welche, abgesaugt und mit gewöhnlichem Äther gewaschen und bei Zimmertemperatur im Exsiccator getrocknet, vorzüglich haltbar sind. Sie lösen sich ausserordentlich leicht in Wasser. Die erhaltene Lösung reagiert neutral. Versetzt man mit Soda, so bleibt ihre Combinationsfähigkeit bei guter Kühlung längere Zeit erhalten, indessen tritt sofortige Umlagerung in die Isodiazoverbindung ein, wenn man sie in verdünnte Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur einträgt. Die Combinationsfähigkeit ist verschwunden. Fügt man aber zu einer nicht gefärbten Mischung mit R-salzlösung tropfenweise Essigsäure, so beginnt fast augenblicklich nach Eintreten der sauren Reaktion Farbstoffbildung, die durch weiteren Essigsäurezusatz vermehrt werden kann. Das beweist die ungemein grosse Labilität der Isodiazogruppe der vorliegenden Verbindung.

Analyse: Berechnet für $NO_2 . CH_3 . CO . NH . C_6 H_3 . N = N . Cl = C_8 H_7 N_4 O_3 Cl$

Prozente N: 23,09,

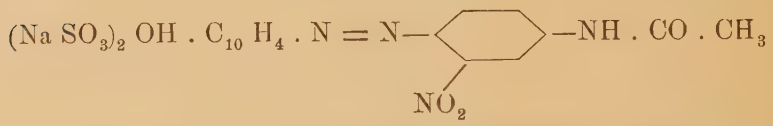
Gefunden „ „: 22,97

(aus 0,0987 gr Substanz 20,5 ccm N bei 21° und 739 mm Hg Druck).

Eine wässrige Lösung dieser Diazoverbindung erhält man, wenn man in eine wässrige Lösung von Nitro-p-phenylendiamin mit überschüssiger Salzsäure Nitritlösung einträgt. Die völlige Umwandlung des Amins in seine Diazoverbindung ist scharf zu erkennen an dem Verschwinden der orangeroten und Auftreten einer schwach weingelben Färbung.

Durch Combination dieser Diazolösung mit R-salz in sodaalkalischer oder schwach essigsaurer Lösung entsteht:

[Nitromonoacetyl-p-phenylendiamin-azo] 2 . Naphtol 3 . 6 . disulfosäure OH .



Der zum Teil ausgeschiedene Farbstoff wird durch Kochen wieder gelöst, die Lösung heiss mit Kochsalz gesättigt und filtriert. Beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff in roten, sehr voluminösen, aus langen, äusserst feinen Nädelchen bestehenden Flocken oder Fetzen ab (Ausbeute 13 gr aus 6 gr Nitromonoacetyl-p-phenylendiamin = 77%).

Analyse des aus möglichst wenig Wasser unter Zusatz von 1 paar Tropfen Sodalösung und Kochsalzlösung umkrystallisierten Farbstoffs:

Berechnet für $NO_2 . CH_3 . CO . NH . C_6 H_3 . N_2 . C_{10} H_4 . OH . (SO_3 Na)_2 = C_{18} H_{12} O_{10} N_4 S_2 Na_2$:

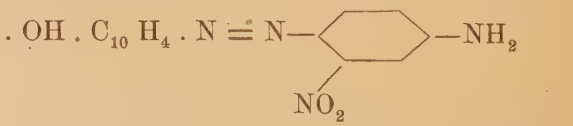
Prozente: Na: 8,30,

Gefunden „ „ : 8,00

(aus 0,152 gr Substanz 0,0375 gr $Na_2 SO_4$).

Der Körper ist leicht löslich in Wasser, lässt sich selbst aus dünnen Lösungen vollkommen aussalzen und färbt Wolle in saurem Bade schön blaurot an.

Isomere [Nitro-p-phenylendiamin-azo] 2 . Naphtol 3 . 6 . disulfosäure OH.



5 gr des oben beschriebenen acetylierten Azofarbstoffs wurden in ca. 50 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure etwa 10 Minuten lang gekocht. Bald scheidet sich ein roter Körper ab und die Lösung beginnt heftig zu stossen. Die Abspaltung ist vollendet, wenn eine

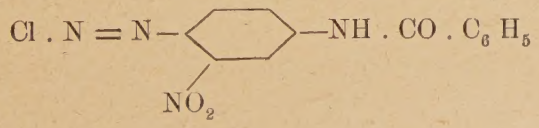
Probe, in die Diazoverbindung übergeführt und mit R-salz gepaart, eine Verbindung giebt, die mit rein blauer Farbe löslich ist. Die Lösung, welche einen Überschuss von Soda enthalten soll, darf, auf Filtrierpapier gegossen, keinen roten Rand zeigen. Man stumpft den grössten Teil der Säure mit Sodalösung ab, filtriert die mikroskopisch feinen Nädelchen ab und trocknet sie auf Thon, da sie nicht leicht in der Presse trocken zu bekommen sind, ohne dass sie durch das Tuch gedrückt werden. Es gelang bei wiederholten Versuchen nicht, bestimmte Analysenwerte zu erhalten, da der Körper beim Trocknen sich leicht verändert. Trocknet der rote grünschillernde Schlamm auf Thontellern, so zeigen sich bald die Ränder violett, beim Lösen in Wasser oder Sodalösung tritt ein ganz scharfer Umschlag von glänzendem Rot zu einem schönen Violett ein. Wird die durch Kochen mit wenig Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Sodalösung erhaltene Lösung wieder mit Salzsäure angesäuert, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Brei.

Dieser Körper ist isomer mit dem durch Diazotieren von Nitro-p-phenylendiamin erhaltenen und auffallend von ihm unterschieden.

Seine Diazoverbindung zeigt dasselbe Verhalten wie die isomere, nur dass hier die durch Eintragen in Sodalösung erzielte Farbe mehr violett ist.

Dass der in Rede stehende Körper wirklich mit jenem andern isomer ist, beziehungsweise die oben angegebene Konstitution besitzt, lässt sich daraus schliessen, dass seine Diazoverbindung, mit R-salz gepaart, einen Diazofarbstoff liefert, der, mit dem schon besprochenen verglichen, sich als identisch mit ihm erweist.

Nitrobenzoylamidodiazobenzolchlorid.



Man verreibt einen Teil Nitrobenzoyl-p-phenylendiamin mit 10 Teilen 20%iger Salzsäure, fügt einen beträchtlichen Ueberschuss von Nitrit hinzu und erwärmt langsam auf 60° C. Das rote Nitromonobenzoyl-p-phenylendiamin verwandelt sich durch die Säure zunächst in ein sehr leicht dissoziierendes, schwach gelbes Salz, das bei erhöhter Temperatur als Diazoverbindung in Lösung geht. Zum Schlusse erhitzt man zum Sieden, filtriert und lässt langsam erkalten. Das Nitro-p-benzoylamidodiazobenzolchlorid krystallisiert in grossen, schwach gelblich-weiss gefärbten, glänzenden Blättchen aus, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

Analyse: Berechnet für $NO_2 . C_6 H_5 . CO . NH . C_6 H_3 . N = NCl + 2aq = C_{13} H_{13} N_4 O_5 Cl$:

Prozente N: 16,44,

Gefunden „ „ : 16,10

(aus 0,1163 gr Substanz 16,6 ccm N bei 15° C und 736 mm Hg Druck).

Es ist ebenso beständig wie die entsprechende Acetylverbindung, nur weit schwerer löslich, verpufft ohne Knall bei stärkerem Erhitzen und kombiniert sich mit β-Naphtholdisulfosäure-R zu einem bordeauxroten Farbstoffe. — Die Umwandlung der Diazoverbindung in die Isodiazoverbindung und ihre Rückverwandlung in die normale geht ebenso leicht und glatt vor sich, wie bei derjenigen des Nitromonoacetyl-p-phenylendiamins.

Ausserdem wurden noch einige Versuche gemacht über Kuppelung mit ein paar anderen Komponenten und die so entstehenden Farbstoffe:

Beim Paaren der essigsauren Diazolösung des Nitro-p-phenylendiamins mit einer essigsauren Lösung von Resorcin bildet sich ein brauner Farbstoff, in kaltem Wasser nicht, in heissem Wasser, in Alkohol und Eisessig wenig löslich mit gelb- bis braunroter Farbe; löst sich in konzentrierter Schwefel-

säure dunkelbraun, fast schwarz, beim Eintragen dieser Lösung in Wasser scheidet sich der Körper in braunen, amorphen Flocken aus. Er konnte überhaupt nicht krystallinisch erhalten werden und wurde durch Auflösen in wässrigem Alkali und Ausfällen mit Essig- oder Salzsäure gereinigt.

Mit β-Naphtol entsteht ein in kaltem, wie in heissem Wasser unlöslicher, aus Benzol in tiefdunkelroten, glänzenden, mikroskopischen Prismen vom Schmelzpunkt 230° krystallisierender Farbstoff. Die Paarung wird gewöhnlich in Ätzalkalilösung vorgenommen; besser ist es, bei diesen, der Umlagerung in die Nitrosaminform so äusserst leicht unterliegenden Diazoverbindungen das β-Naphtol in Alkohol zu lösen, mit Wasser zu verdünnen und Sodalösung zuzusetzen.

Es wurde versucht, diesen Resorcinazofarbstoff zu acetylieren, was bei dem entsprechenden R-salzfarbstoff nicht gelungen war. Auch hier lieferte 24stündiges Kochen mit der 20fachen Menge Eisessig, in dem der Farbstoff sich mit braunroter Farbe löst, kein Acetylderivat. Dagegen gelang die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid:

1 gr des Farbstoffes wurde mit 1 gr entwässerten Natriumacetats und 10 gr Essigsäureanhydrid $1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann in eine Schale gegossen. Die Masse erstarrte, wurde darauf mit Wasser ausgekocht, abfiltriert und so ein roter amorpher Körper in einer Ausbeute von 1 gr erhalten. Derselbe wurde aus Eisessig krystallisiert und schied sich in kugeligen, roten, sammetglänzenden Glomeraten von undeutlich krystallinischer Struktur aus. Schmelzpunkt 189°.

Der nicht acetylierte β-Naphtolazofarbstoff (Schmelzpunkt 230°) ist in Eisessig und Benzol braunrot, in Alkohol braun löslich, der acetylierte (Schmelzpunkt 189°) orange, resp. gelb.

In kochendem Wasser sind beide unlöslich, in konzentrierter Schwefelsäure violett, in konzentrierter Salzsäure erst violettrot, dann rot löslich.

Eine Combination des m-Nitro-p-amidodiazobenzolchlorids

mit Salicylsäure wird dargestellt, indem man die Salicylsäure in wenig überschüssiger Natronlauge und Wasser löst, und dazu die Diazolösung langsam in kleinen Portionen zugiebt, wenn man sich überzeugt hat, dass die zuvor eingetragene Quantität die Kuppelung eingegangen hat, da diese hier viel langsamer vor sich geht als bei den andern Componenten. Aus der Lösung wird mittelst Essigsäure der dunkelbraune Farbstoff ausgefällt. In heissem Wasser ist er etwas löslich mit braunroter Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich dunkelbraun, fast schwarz, in ganz dünner Schicht erscheint die Lösung grünlichgelb. Sie wird beim Verdünnen mit Wasser bordeauxrot, bei weiterem Wasserzusatz scheidet sich aus ihr ein schön violetter, amorpher Körper aus. Wird aber umgekehrt die Lösung in konzentrierter Säure in Wasser eingetragen, so entsteht ein braungelber, amorpher Niederschlag.

Ein gemischter Diazofarbstoff mit R-salz einerseits und β - Naphtol andererseits als Componenten, erhalten aus der Diazoverbindung des o-Nitro-p-amidobenzolazo-R-salzes, ist ein blauer, im reflektierten Lichte dunkel kupferroter Körper.

Damit wäre das in der Einleitung angegebene Ziel dieser Untersuchung im Wesentlichen erreicht.

Allerdings sind nun im Laufe der Untersuchung andererseits zwei neue Probleme aufgetaucht, die vorerst ungelöst geblieben sind: die Frage nach der Struktur der beiden isomeren Nitroacetylbenzoyl-p-phenylendiamine und nach der Zusammensetzung jenes aus der salpetersauren Lösung von Nitromonoacetyl-p-phenylendiamin auskrystallisierten Salz. (Dinitroprudukt, dessen beide Nitrogruppen die Diazotierung beider Amidogruppen verhindern?)

Die Untersuchung wird voraussichtlich von anderer Seite aufgenommen und weitergeführt werden.